REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP6248176
Publication date: 1994-09-06

Inventor: YASUE KENJI; TAMURA TSUNEO; KATAHIRA

SHINICHIRO; WATANABE MIOKO

Applicant: UNITIKA LTD

Classification:

- international: C08G69/04; C08K3/34; C08L77/00; C08G69/00;

C08K3/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00;

C08G69/04; C08K3/34

- european:

Application number: JP19930314379 19931118

Priority number(s): JP19930314379 19931118; JP19920360955 19921229

Report a data error here

Abstract of JP6248176

PURPOSE:To obtain the subject composition excellent in mechanical strength, toughness, heat resistance, and dimensional stability and to provide a method for producing the composition. CONSTITUTION:This resin composition comprises 100 pts.wt. polyamide and 0.01-100 pts.wt. swellable fluoromica mineral. The method comprises polymerizing one or more polyamide-forming monomers in the presence of 0.01-100 pts.wt. fluoromica mineral per 100 pts.wt. polyamide to be formed from the monomers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP) (12) 公開特許公報(A)

FI

(11)特許出願公開番号

特開平6-248176

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) lnt.Cl.5 C08L 77/00 識別記号 KKT

庁内整理番号

技術表示箇所

C 0 8 G 69/04

9286-4 J NRD

9286-4 J

C 0 8 K 3/34

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 24 頁)

(21)出願番号

特願平5-314379

(22)出願日

平成5年(1993)11月18日

(31) 優先権主張番号 特願平4-360955

(32)優先日

平 4 (1992)12月29日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 安江 健治

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

(72)発明者 田村 恒雄

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

(72)発明者 片平 新一郎

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称 】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性 にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物、およびその製造 法を提供する。

【構成】(1)ポリアミド100重量部と、膨潤性のフ ッ素雲母系鉱物の. 01~100重量部とからなる強化 ポリアミド樹脂組成物。

(2)ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に 対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重 量部存在せしめた状態で、モノマーを重合するととを特 徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100 重量部と、彫潤性フッ素 雲母0.01~100 重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組 成物。

【請求項2】 膨潤性ファ素雲母が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母が、タルク90~65 重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化 10 物またはフッ化物の混合物 10~35重量%との混合物 を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項 2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカプロアミド (ナイロン6) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジ パミド (ナイロン66) である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジ 20 パミド (ナイロン46) である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド (ナイロン12) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 膨潤性フッ素雲母の配合量がポリアミド 100 重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して 0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ボリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母を0.01~100 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ボリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のファ 素雲母とからなる機械的強度、靭性、耐熱性および寸法 安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその 製造法に関する。

[000.2]

【従来の技術】ボリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はボリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靭性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成

2

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ボリアミドあるいはボリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができる無機充填剤が強く求められていた。

物、ならびに、その製造法が開示されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドと特定のフッ素裏母とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見いたし、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

- 1. ポリアミド100 重量部と、膨潤性フッ素雲母0.01~ 100 重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。
- 2. ポリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母を0.01~100 重量部存在せしめた状 80でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω 50 -ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラ

メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカ メチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2, 4-/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミ

ン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチ ルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、 パラキシリレンジアミン、1、3-ビス(アミノメチ ル) シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 8-ビス (アミノメチル) トリシクロデカン、ピス (4-アミノ シクロヘキシル) メタン、ビス (3-メチル-4-アミ 10 ノシクロヘキシル) メタン、2、2-ビス (4-アミノ シクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロビル)ピ

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリ ン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレ フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2 - クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル 酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタ ル酸、ジグリコール酸などがある。

ベラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましい ものとしては、ボリカプロアミド (ナイロン6)、ボリ テトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキ サメチレンアジバミド (ナイロン66)、ポリヘキサメ チレンセパカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチ レンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチ レンアジパミド (ナイロン116)、ポリウンデカンア ミド (ナイロン11)、ポリドデカンアミド (ナイロン 12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミ ド(ナイロンTMHT)、ボリヘキサメチレンイソフタ ルアミド (ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフ タル/イソフタルアミド (ナイロン6T/61)、ボリ ピス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、 **(ナイロンPACM12)、ポリピス(3-メヂル-4** -アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロン ジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミ ド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフ タルアミド (ナイロン11T)、ポリウンデカメチレン ヘキサヒドロテレフタルアミド (ナイロン11下

(H)) およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリア 40 一般式として下式(1)で表される構造を有する。 ミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、*

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、α、 β、γ、aおよびbは各α係数を表し、0.1≦:α≦ 2, $2 \le \beta \le 3$. 5, $3 \le \gamma \le 4$, $0 \le a \le 1$, $0 \le b$ ≤ 1 , a+b=1 τ σ σ

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母がア ミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽 イオンを層間に吸収することにより、層間距離が拡が

*ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン 12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド である。

【0012】 ここで用いられるポリアミドは通常公知の 溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製 造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度と しては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テト ラクロルエタン=60/40 (重量比) を用い、温度2 5°C、濃度1g/d1の条件で求めた相対粘度で1.5 から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が 1. 5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低 下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える 場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ま しくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、 タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化 物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。そ の具体的方法としては特開平2-149415号公報に 開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質と して用い、これにナトリウムイオンおよび/またはリチ ウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲 母を得る方法である。との方法ではタルクに珪フッ化物 および/またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約7 00~1200℃で短時間加熱処理するととによってフ ッ素雲母が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母 は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0014】彫潤性のフッ素雲母を得るためには、珪フ ッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属 のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要 である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし 併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合 には膨潤性のフッ素雲母が得られないので好ましくない が、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定さ れた量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可 能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および/ またはフッ化物の量は混合物全体の10~35重量%の範囲 が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性フッ素雲母。 の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された彫潤性フッ素雲母は

 $\alpha (MF) \cdot \beta (\ddot{a}MgF_1 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_1$ (1)

> 性である。式(1)で表されるフッ素雲母はこのような 膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母の好ま しいサイズは1辺が10μm以下で、厚みは0.1μm 以下である。また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は、 X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9~20点で

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母を製 り、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特 50 造する工程において、アルミナ(Al,O,)を少量配合

5

し、生成する<u>じ潤性フッ素</u>雲母の<u></u>じ潤性を調整すること も可能である。

【0018】
じ間性ファ素雲母の配合量はポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~20重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には靭性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造 10 法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤性フッ素雲母とを溶融混練する方法があるが、膨潤性フッ素雲母の分散をよくする意味で2軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母はモンモリロナイトのように膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して溶融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母を所定量存在させた状態 20でモノマーを重合するととによって強化ポリアミド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フッ素雲母がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはそ の特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定 剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他 30 の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や 酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール 類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅 化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの 混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカ リ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安 定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混・ 練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、た とえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワ ラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、 ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウ ム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、 珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラッ ク、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイド ロタルサイド、金属繊維、金属ウイスカー、セラミック ウイスカー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラフ ァイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の

樹脂組成物に配合することも可能である。このような重合体としてはポリブタジェン、ブタジェンースチレン共重合体、アクリルゴム、エチレンープロピレン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーフェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジェンーアクリロニトリル共重合体、ポリコート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、

ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレ

ンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル

ケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテト

ラフルオロエチレンなどがある。 【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクターなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギ

[0024]

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料 および測定法は次のとおりである。

アやベアリングリテーナーなどに使用される。

(1)原料

1. フッ素雲母

ボールミルにより平均粒径が2μmとなるように粉砕したタルクに対し、平均粒径が同じく2μmの表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気40 炉で1時間800℃に保持しM-1からM-7のフッ素雲母を合成した。生成したフッ素雲母をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み9.2 Aに対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母の生成を示す12~16Aに対応するピークが認められた

[0025]

【表1】

R

7

フ:	/ 素雲母種類	M- i	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
	タルク	80	80	80	80	80	80	80
配	珪フッ化ナトリウム	20		6	10	16	6	
合重量%	珪フッ化リチウム		20		10	2	6	
96	珪フッ化カリウム					2		20
	フッ化ナトリウム			6				
	アルミナ			8			8	

(備考) 各配合物の化学式

タルク : Mg.SiO10(OH)2

珪フッ化ナトリウム; Na₂SiF₆

珪フッ化リチウム ; Li₂SiF₆

珪フッ化カリウム : K₂SiP₄

フッ化ナトリウム : NaF

アルミナ

; Al₂0₃

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充

填材

モンモリロナイト (日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0027】(2)測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3.2mm厚みの試験 片を用いて行った.

3. 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.6 kg/cm'および4.5kg/cm'で行った。

4. 吸湿処理

試験片を60℃、95%RHの条件で24時間処理し

5. 寸法変化

- の厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法 変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求

めた。

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM ムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30 リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母の存在下で ε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成 30 物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪 拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつ つ、4kg/cm'から15kg/cm'の圧力まで昇圧 した。そののち2kg/cm'の圧力まで放圧し、26 0℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶か ら強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断し てペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物 のペレットを95°Cの熱水で処理し、精練を行い、乾燥 して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機 を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行 厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、そ 40 った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。 た。その結果を表2に掲げた。

> [0029] 【表2】

> > · : ·

	9 					10
	項目	実施例 1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配	7:種類 合物種類 合物量(重量X)	ታብນ6 M-1 0. 5	ナイロン6 M-1 5.0	ナイ心6 M-1 10.0	ተብ፡ኦ6 II-2 5. 0	ታብኳ⁄6 M-3 5. 0
	引 張強 度 (kg/cm²)	750	810	870	800	800
未処	破断伸び %)	74	31	19	30	28
理	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm) 熱変形温度	3. 4	3. 5	3. 1	3. 1	3. 4
	(°C, 18. 6kg/cm²) (°C, 4. 5kg/cm²)	86 188	121 192	140 195	120 190	122 193
	吸水率 (%)	4. 1	3. 1	2. 7	3. 0	3. 1
吸水	•	0. 9	0. 7	0. 6	0. 7	0. 7
処理		490	600	650	590	590
後		130	56	40	. 53	55
	7小計画學強度 (kg·cm/cm)	4. 6	4.5	4. 4	4.7	4.5
1	1	i	1	1 .		ł

【0030】実施例6~10

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リット ルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母の存在下でナイロ ン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組成物を 得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230 でで攪拌しながら、内圧が18kg/cm'になるまで 加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつ つ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点

で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合 が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出 1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対 40 し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥し : て試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を 用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行う。 た。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。 その結果を表3に掲げた。

[0031] . .

【表3】

						14
	項目	実施例 6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	ポリアミド種類 配号物種類 配合物量(重量%)	ナイロン66 N-1 0.5	ナイロン66 M-1 5.0	ナイロン66 M-1 10.0	ナイ心66 M-2 5.0	ታናደ266 M-3 5. 0
	弓張強度 (kg/cm²)	820	860	930	850	850
未処	破断伸び(%)	55	27	17	31	29
理	7/リット衝撃強度 (kg·cm/cm) 熱変形温度	4. 5	4. 2	4. 1	4. 4	4.3
	(°C, 18, 6kg/cm²)	121	153	157	150	150
	(℃, 4 5kg/cm²)	208	220	221	219	221
	吸水率 (%)	2. 8	2. 1	1. 8	2. 0	2. 0
吸水	寸 <u>法変</u> 化 (%)	0.6	0.5	0. 4	0. 5	0, 5
処	引張強度	630	690	720	700	710
理	(kg/cm²)					
後	破断伸び	83	46	35	42	40
	(%) 7イゾット衝撃引生度 (kg·cm/cm)	5. 2	5. 1	5. 0	5. 2	5. 1

【0032】実施例11~13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1 40 【0033】 ~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実 施例1~5と同様にして試験片を成形し、得られた試験

片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に 掲げた。

14: [14]

【表4'】. :::

				
	項目	実施例11	実施例 1 2	実施例13
利7洋 種類		} 1226	1 1¤>6	ታረወን6
配台	物種類	N-4	¥-5	N-6
配色	計物量(重量%)	5. 0	5. 0	5. 0
	引張強度	800	810	780
	(kg/cm²)			
未処	破断伸び	46	52	68
型 理	7イソット衝撃強度	2. 9	3.8	2. 7
	(kg·cm/cm)	J. 0	0.0	
	熱変形温度			
	(℃, 18. 6kg/cm²)	116	121	118
	$(\mathcal{C}, 4.5 \text{kg/cm}^2)$	183	180	183
	吸水率	3. 0	3. 1	3. 1
	%)			
吸	寸法変化	0.6	0. 7	0.6
水	(%)			
処	7	600	600	610
理				
後		95	150	140
	(%)			
	アイソット衝撃強度	4.8	4.2	4.4
	(kg.cm/cm)			

【0034】実施例14~16

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6 ~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得 40 【表5】 : た。実施例6~11と同様にして試験片を成形し、得ら

れた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果 を表5に掲げた。

[003:5]

1000 X 2000 1000 4

項目		実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6
剥アミト 種類		ታ10066	t1w66	ታ/ወン66
配名	計物種類	M-4	14–5	M-6
配名	合物量(重量%)	5. 0	5. 0	5. 0
	引張強度	860	860	850
未	(kg/cm²) 破断伸び	31	27	21
処理	%) アイソット衝撃強度	4. 5	4. 2	4. 4
	(kg·cm/cm) 熱変形温度			
	(°C, 18.6kg/cm²)	155	153	154
	(°C, 4, 5kg/cm²)	222	220	221
	吸水率 (%)	2. 0	2. 1	2. 0
吸水	寸法変化	0. 4	0. 5	0.5
処		690	690	680
理				
後	破断伸び	47	46	42
	(%) 749小衝撃強度	5. 1	5. 1	5.0
	(kg·cm/cm)			

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水 とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げ れ、膨潤性フッ素雲母の存在下で12-アミノトデカン 酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。 重合反応は以下のごとく行った。すなわち180℃で攪 拌しながら、内圧が3kg/cm'から20kg/cm' になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に 240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後に

15

は滅圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了し た時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これ を切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片 た量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入 40 の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シー・・・ リンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得ら れた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果 を表6に掲げた。

[0037]

【表6】

1/			
	項目	実施例17	比較例9
	ド種類 けい12		ナイロン12
配金	計物種類	N-1	- .
配台	合物量(重量%)	0.5	Ξ,
	弓張強度 (kg/cm²)	540	430
未	破断伸び) 200	200
処	(%)		
理	7小小衝撃強度	7.1	7.3
	(kg·cm/cm)		
	熱変形温度		
	(°C, 18, 6kg/cm²)	74	49
	(°C, 4, 5kg/cm²)	171	136
	吸水率 (%)	0. 6	0. 9
吸		0. 2	0. 3
水	(%)		
処	引張強度	470	380
理	(kg/cm²)		
後	破断伸び	> 200	> 200
	(%)		
	7イソット衝撃強度	8.3	8. 4
	(kg.cm/cm)		

【0038】比較例1~4

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモ リロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたほ - かは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成 40 【表7】: - ****:-* 物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、

17

得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その 結果を表7に掲げた。

[0039]

5.7593.3

19						
	項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
配名	於種類 合物種類 合物量(重量%)	ታ/በ <u>ታ</u> 6 - -	ታብ፡፡26 N-7 5. 0	ታብ ው 6 ቴ ኦቲሀወታብ 5. 0	ナイロン6 カオリン 5.0	
	引張強度 (kg/cm²)	740	630	630	670	
未処	破断伸び	180	2. 2	1. 6	1.8	
理	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	3. 3	1.6	1. 2	1. 5	
	熱変形温度					
	(℃, 18. 6kg/cm²)	55	83	81	87	
	(°C, 4, 5kg/cm²)	94	183	175	184	
	吸水率 (%)	5. 8	4.6	4.6	4.8	
吸	寸法変化	1. 2	0. 9	1. 1	1. 0	
水	(%)					
処	引張強度	340	370	360	390	
理	(kg/cm²)					
後	破断伸び	> 200	2. 2	2. 0	2. 1	
	(%)					
	アイット衝撃強度	4. 5	2. 0	1.7	1. 7	
	(kg-cm/cm)					

【0040】比較例5~8

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモ リロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いたほ 【0041】 かは実施例6~10と同様にしてナイロン66強化樹脂 40 【表8】

組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価 を行った。その結果を表8に掲げた。

					
	項目	比较例5	比較例6	比較例7	比較例8
配金	於種類 合物種類 合物量(重量%)	ታረኪ/66 - -	ታብ266 N- 7 5. 0	ታብ፡፡፡66 ቴንቶሀመታብ 5. 0	ナイロン66 はリン 5.0
	引張強度 (kg/cm²)	800	710	740	770
未処	破断伸び	110	1. 7	1. 4	1.6
理	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	4. 6	1. 9	1.7	1. 7
	熱変形温度				
	(℃, 18. 6kg/cm²)	74	144	142	147
	(°C, 4, 5kg/cm²)	180	217	217	218
	吸水率 (%)	3. 8	2. 4	2. 2	2.2
吸	寸法変化	0. 8	0.6	0. 7	0. 6
水	(%)				
処	引張強度	540	580	560	590
理	(kg/cm²)				
後	破断伸び	180	2. 1	1.7	1. 8
	(%)	5. 6	2. 2	2. 2	1.9
	(kg.cm/cm)				
	·				1

【0042】比較例9

膨潤性フッ素雲母を用いない他は実施例17と同様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を行い、 結果を表6に掲げた。

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、 および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良 されると共に、朝性の低下が少なく、優れた衝撃強度を 有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、 本発明のフゥ素雲母を用いれば、モンモリロナイトに代 40 表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる膨 潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し溶 融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマ 一成分に直接配合し、これを重合することにより、優れ た性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。 (手続補正書)

【提出日】平成6年1月10日

【手続補正1】

(補正対象書類名) 明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

(書類名) 明細書

【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその 製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100 重量部と、<u>膨潤性フッ素</u> <u>雲母系鉱物</u>0.01~100 重量部とからなる強化ポリアミド 樹脂組成物。

【請求項2】 <u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 <u>膨潤性フッ素質母系鉱物</u>が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカプロアミド (ナイロン6) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジ パミド(ナイロン66)である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジ パミド(ナイロン46)である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド (ナイロン12) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量がポリアミド100 重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ボリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対して<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>を0.01~100 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のファ 素<u>雲母系鉱物</u>とからなる機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靭性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ボリアミドあるいはボリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の影潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ボリアミド樹脂の欠点を解消することができる無機充填剤が強く求められていた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題 点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく 機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性に優れた強 化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合 する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要 としない優れた製造法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアをミドと特定のファ素質母系鉱物とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法をを用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見いだし、本発明に到達した。 【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである

- 1. ポリアミド100 重量部と、<u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u> 0.01~100 重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。
- 2. ポリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対し

である。

て<u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>を0.01~100 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、バラアミノメチル安息香酸などがある。

 $\{00009\}$ ラクタムとしては ϵ - カプロラクタム、 ω - ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2、2、4 - ℓ - ℓ

【0010】ジカルボン酸としてはアジビン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましい ものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリ テトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキ サメチレンアジバミド (ナイロン66)、ポリヘキサメ チレンセパカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチ レンドデカミド (ナイロン612)、ポリウンデカメチ レンアジパミド (ナイロン116)、ポリウンデカンア。 ミド (ナイロン1/1/) 、ポリドデカンアミド (ナイロン 12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミ ド(ナイロンTMHT。)、ポリヘキサメチレンイソフター。 ルアミド (ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフ タル/イソフタルアミド (ナイロン6T/61)、ポリ ピス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、 (ナイロンPACM12)、ポリピス(3-メチル-4 -アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロン ジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミ*

。 看得老子

. . .

 α (MF) $\cdot \beta$ (aMgF₁ \cdot bMgO) $\cdot \gamma$ SiO₂

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、α、

* ド (ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド (ナイロン]1T)、ポリウンデカメチレンへキサヒドロテレフタルアミド (ナイロン]1T (H)) およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン

12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド

【0012】 ここで用いられるポリアミドは通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロルエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/d1の条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

10013]本発明で用いられる<u>影間性フッ素質母系鉱物</u>は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/またはリチウムイオンをインターカレーションして<u>影間性フッ素質母系鉱物</u>を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および/またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700~1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素質母系鉱物が得られる。本発明で用いる<u>影間性フッ素雲母系鉱物</u>が得られる。本発明で用いる<u>影間性フッ素雲母系鉱物</u>は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0014】膨潤性のファ素雲母系鉱物を得るためには、珪ファ化物あるいはファ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のファ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用したかつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で「用いることも可能である。また、タルクと混合する珪ファ化物および/またはファ化物の量は混合物全体の10~35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性ファ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された<u>膨潤性フッ素雲母系</u> 鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有す

bMgO) · γS i O, (1) β, γ, aおよびbは各々係数を表し, 0. 1≦α≦ 2, $2 \le \beta \le 3$. 5, $3 \le \gamma \le 4$, $0 \le a \le 1$, $0 \le b$ **≦**1, a+b=1である)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱 物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子ある いは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が 拡がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子とな る特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物は とのような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素 雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10μm以下で、 厚みは0. 1μm以下である。また本発明で用いる膨潤 性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向 の層厚みが9~20点である。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱 物を製造する工程において、アルミナ(Al,O,)を少 量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を 調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリア ミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に 対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~2 0重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的 とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得 られず、100重量部を超える場合には靭性の低下が大 きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造 法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤 性フッ素雲母系鉱物とを溶融混練する方法があるが、膨 潤性フッ素雲母系鉱物の分散をよくする意味で2軸の押 出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用 いる膨潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのよう に膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合 して溶融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造 する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマ ーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させ た状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミ ド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フ ッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本 発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本 発明で用いる彫潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前 1977 L. もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合 して重合すればよい。

.

• . • •

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはそ (10024) の特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定 剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他 の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や 酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール 類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅 化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの 混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカ リ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安

定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混 練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、た とえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワ ラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、 ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウ ム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、 珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラッ ク、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイド ロタルサイド、金属繊維、金属ウイスカー、セラミック ウイスカー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラフ ァイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。 【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の

樹脂組成物に配合することも可能である。このような重 合体としてはポリブタジェン、ブタジェンースチレン共 重合体、アクリルゴム、エチレンープロピレン共重合 体、エチレンープロピレンージエン共重合体、天然ゴ ム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラ ストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸 変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプ ロビレン、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ボ リ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチ レンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニ リデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、 ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレ ンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル ケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテト ラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法 で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成 形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融 成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすると ともできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性 および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著 に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が 少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能によ り、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクターな どの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアン ダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフ レクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギ・ アやベアリングリテーナーなどに使用される。

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説 明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料 . および測定法は次のとおりである。

(1)原料

1.フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が2μmとなるように粉砕し たタルクに対し、平均粒径が同じく2μmの表1に示す 珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量 %となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°Cに保持しM-1からM-7のファ素雲母系鉱物を合成した。生成したファ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み9.2 Aに対応するピークは消失し、*

*<u></u><u>**<u>じ間性フッ素雲母系鉱物</u>の生成を示す12~16点に対応するビークが認められた。**</u>

【0025】 【表1】

2	· 素蛋母系鉱物種類	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
	タルク	80	80	80	80	80	80	80
配	珪フッ化ナトリウム	20		6	10	16	6	
合重量	珪フッ化リチウム	•	20		10	2	6	
五 %	珪フッ化カリウム					2		20
	フッ化ナトリウム			6				
	アルミナ			8			8	

(備考) 各配合物の化学式

タルク : Mg.SiO1.6(OH):

珪フッ化ナトリウム; NasSiFe

珪フッ化リチウム ; Li_SiF.

珪フッ化カリウム ; K,SiF,

フッ化ナトリウム ; NaF

アルミナ ; Al₂O₂

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充

填材

モンモリロナイト (日本タルク社製)

カオリン (白石工業社製)

【0027】(2)測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3.2mm厚みの試験 片を用いて行った。

3. 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.6 kg/cm² および4.5kg/cm² で行った。

4. 吸湿処理

試験片を60°C、95%RHの条件で24時間処理した。

5. 寸法変化 **

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求

めた。

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM - 1、M - 2およびM - 3をそれぞれε - カプロラクタ ムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30 リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存 在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹 脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すな わち攪拌しながら250°Cに加熱し、徐々に水蒸気を放 出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力 . まで昇圧した。そののち2 kg/cm'の圧力まで放圧 し、260°Cで3時間重合した。重合の終了した時点で 反応缶から強化ナイロシ6樹脂組成物を払い出しごでれ を切断してペレッドとした。得られた強化ナイロン6樹 脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理しご精練を行 い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射 出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度8 0℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価 を行った。その結果を表2に掲げた。

[0029]

【表2】

	項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例 5
おり7	洋種類	} /10%6	1 4076	<i>ት</i> /10/26	ታ ረ ወ/6	} 1076
RC4	物種類	¼ −1·	N-1	M -1	H -2	M -3
EC:	合物量(重量%)	Q.5	5, 0	10, 0	5.0	5.0
	引 思数 度 Okg/cm²)	7 50	810	870	800	800
未処	のの	74	31	19	30	28
理	7小 (重要)	3.4	3.5	3.1	3.1	3.4
	(kg·cm/cm) 熱変形温度					
	(°C, 18, 6kg/cm²)	86	121	140	120	122
	(°C, 4, 5kg/cm²)	188	192	195	190	193
	吸水率 (%)	41	3.1	2.7	3.0	& 1
吸	寸法変化	0, 9	0.7	0.6	0.7	Q 7
水	(%)					
処	引張頻度	490	600	650	590	590
理	(kg/cm²)					
後	破断伸び	130	56	40	53	55
	%)					
	了小人	4.6	4.5	4.4	4.7	4.5
r . Kata	(kg·cm/cm)				Tie -	

【0030】実施例6~10

10日 (解棄性 10日) (幹度 12日)

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組

成物を得た。重合反応は以下のどとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物

を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を*

*行った。その結果を表3に掲げた。 (0031) (表3)

	項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施約 9	実施例10
	ポリアミド種類配号物種類	ナイロン66 M-1	+40266 ¥-1	†4α⁄66 ¥−1	ታ/ወ ⁄6 6 ₩-2	740766 M−3
	配合物量(重量%)	0.5	5,0	10.0	5.0	5.0
	号码数度 (kg/cm²)	820	860	980	850	850
未処	のの	55	27	17	31	29
理	7/1/7 有單始度 (kg. cm/cm)	4.5	4.2	4.1	4.4	43
	素変形温度 (°C, 18, 6kg/cm²)	121	153	157	150	150
	(°C, 4, 5kg/cm²)	208	220	221	219	221
	吸水率(%)	2.8	2.1	1.8	20	2.0
吸	寸进変化	0.6	Q 5	0.4	Q 5	0,5
水処	(%) 引 民的 度	630	690	720	700	7 10
理後	(kg/cm²) 破断伸び		46	3 5	42	40
	(%)					_
	アイソット資産を設定 (kg-cm/cm)	5.2	5, 1	5.0	5. 2	5. 1

【0032】実施例11~13 M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5

およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実

	項目	実施例11	実施例12	実施例13
耖	於種類	ታ/ወ⁄6	ታ ረወ%6	H11)/6
配	合物種類	H −4	№ -5	M -6
配	合物量(重量%)	5.0	5.0	5.0
	FRESHE (kg/cm²)	800	810	780
未処	のの	46	52	68
理	(kg-an/an)	29	3,8	2.7
	※変形温度 (°C, 18, 6kg/cm²)	116	101	110
	(°C, 4.5kg/cm²)	183	121 180	118 183
	吸水率 (%)	30	3.1	3.1
吸 水	寸进变化	Q.6	0.7	0.6
処理	引起复度 (kg/cm²)	600	600	610
後	破断伸び	95	150	140
	のの 74岁が 過程 変度 (kg-cm/cm)	4.8	4.2	4.4

【0034】実施例14~16 M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6 ~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6~11と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果

を表5に掲げた。 【0035】

*【表5】

*

		*		
	項目	実施例14	実施例15	実施例16
利	於種類	} √10>66	1 40766	Ha>66
E.	合物種類	₩-4	N-5	M -6
R	合物量(重量%)	5.0	5. 0	5.0
	引起使 (kg/cm²)	860	860	850
未処	砂筋伸び	31	27	21
理		4.5	4.2	4.4
	素変形温度			
	(°C, 18, 6kg/cm²)	155	153	154
	(°C, 4.5kg/cm²)	222	220	221
	吸水率 (%)	2.0	2.1	2.0
吸水	寸注変化 000	0, 4	Q.5	Q.5
処	引展強度	690	690	680
理後	Okg/cm²) 破断伸び	47	46	42
	(%)	5.1	5.1	5, 0
	(kg·cm/cm)			

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入

れ、<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のどとく行った。すなわち180°Cで撹拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg

/c m'になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機*

*を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表6に掲げた。

[0037]

(表6)

	項目	実施例17	比较到9
	次下種類 哈物種類	ナイロン12 14-1	₹₹₽ 712
页	合物量(重量%)	0.5	-
	子民党領度 (kg/cm²)	540	430
	破断伸びの	> 200	> 200
理	747小賽賽班通度 (kg·cm/cm) 熱変形温度	7.1	7.3
	(°C, 18, 6kg/cm²) (°C, 4, 5kg/cm²)	74 171	49 136
	吸水率 (%)	Q 6	Q 9
吸水	寸进変化 (%)	0,2	0.3
処理	号限数度 (kg/cm²)	470	380
後	のの	> 2000	> 200
ļ. -	74/1- 本語文 (kg-cm/cm)	8.3	8.4

· (1)

ing GAST To (0038)比較例1~4

M-1、M-2 およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたほかは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、*

* 得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その 結果を表7 に掲げた。

【0039】 【表7】

	項目	比較例1	比較例2	比較到3	比較例4
	彩 種類	ナイロン6	ナイロン6	Ha76	} /10%6
	台物種類	-	¥-7	知的小	
AC:	合物量(重量%)	-	5.0	5.0	5.0
	子 尼を始 度 (kg/cm²)	740	630	630	670
未処	のの	180	2.2	1, 6	1.8
理	7イゾット複雑的発度 (kg-cm/cm)	3.3	1.6	1, 2	1.5
	熱変形温度		,		
	(°C, 18, 6kg/cm²)	55	83	81	87
	(°C, 4, 5kg/cm²)	94	183	175	184
	吸水率 (%)	5.8	4.6	4.6	4.8
吸	寸法変化	1, 2	Q 9	1.1	1.0
水	(%)			·	
処	引張強度	340	370	360	390
理	(kg/cm²)				
後	破断伸び	> 200	2.2	20	2.1
	CD)	: .			,
	74分十個勢強度	4.5	20	1.7	1.7
	(kg·cm/cm)				

リロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いたほかは実施例6~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表8に掲げた。

*【0041】 【表8】

狙 比較例5 比較例6 比較的7 比較例8 初於種類 **州加766** 7111766 **分の** 710768 配合物種類 **V**-7 和他的大 はリソ 配合物量(重量%) 5.0 5.0 5.0 引吸被 800 710 740 770 (kg/cm²) 未一般が伸び 110 1.7 1.4 1.6 処 **(%)** 理了小小板螺链接 4.6 1.9 1.7 1.7 Org. cm/cm) 熱変形温度 (°C, 18, 6kg/cm²) 74 144 142 147 (°C, 4, 5kg/cm²) 180 217 217 218 吸水率 38 24 22 22 **%** 寸法変化 0.8 0.60.7 0.6**(%)** 処引頭強度 540 580 560 590 (kg/cm²) 後、破断伸び 180 21 1.7 1.8 **(%)** 74/小衛擎強度 5.6 22 22 1.9 (kg-cm/cm)

【0042】比較例9 <u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>を用いない他は実施例17と同 様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を

1 13.7

::

行い、結果を表6に掲げた。 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、 および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良 されると共に、靭性の低下が少なく、優れた衝撃強度を 有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、 本発明のフッ素雲母系鉱物を用いれば、モンモリロナイ* * トに代表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる彫潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し溶融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 美緒子

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内 【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

(部門区分)第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平6-248176

[公開日] 平成6年(1994)9月6日

【年通号数】公開特許公報6-2482

【出願番号】特願平5-314379

【国際特許分類第6版】

C08L 77/00 KKT

C08G 69/04 NRD

C08X 3/34

[FI]

C08L 77/00 KKT

C08G 69/04 NRD

C08K 3/34

(手続補正書)

【提出日】平成6年1月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその 製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100 重量部と、<u>膨潤性フッ素</u> <u>雲母系鉱物</u>0.01~100 重量部とからなる強化ポリアミド 樹脂組成物。

【請求項2】 <u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 <u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ボリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカプロアミド (ナイロン6) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジ パミド(ナイロン66)である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジ パミド (ナイロン46) である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド(ナ

イロン12)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 <u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>の配合量がポリアミド100 重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対して<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>を0.01~100 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のフッ 素<u>裏母系鉱物</u>とからなる機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した 樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化 材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの 機械的強度や耐熱性は改良されるものの靭性が低下し、 また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大 きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材 で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しない と機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】 このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。 この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造すること を目的とするものであり、たとえば特開昭62-749 57号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報 にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成 物、ならびに、その製造法が開示されている。

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の影潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができる無機充填剤が強く求められていた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靭性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミトと特定のファ素<u>雲母系鉱物</u>とからなる強化ポリアミト樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見いたし、本発明に到達した。 【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

- 1. ポリアミド100 重量部と、<u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u> 0.01~100 重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。
- 2. ポリアミド100 重量部を形成するモノマー量に対して<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>を0.01~100 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポーツアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしては ε – カプロラクタム、 ω – ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 4 – ω – ω , 4 – ω + ω – ω , 4 – ω – ω – ω , 2, 4 – ω – ω – ω , 2, 4 – ω – ω

ルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチルー3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロビル)ビベラジン、アミノエチルビベラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジビン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましい ものとしては、ポリカプロアミド (ナイロン6)、ポリ テトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキ サメチレンアジバミド (ナイロン66)、ポリヘキサメ チレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチ レンドデカミド (ナイロン612)、ポリウンデカメチ レンアジパミド (ナイロン116)、ポリウンデカンア ミド (ナイロン11)、ポリドデカンアミド (ナイロン 12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミ ド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタ ルアミド (ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフ タル/イソフタルアミド (ナイロン6T/61)、ボリ ピス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、 (ナイロンPACM12)、ポリピス(3-メチル-4 -アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロン ジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミ ド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフ タルアミド (ナイロン11T)、ポリウンデカメチレン ヘキサヒドロテレフタルアミド (ナイロン11T

(H)) およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12 およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0012】 ここで用いられるボリアミドは通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるボリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロルエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/d1の条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ま

しくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱 物は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪 フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られ る。その具体的方法としては特開平2-149415号 公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発 物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/また はリチウムイオンをインターカレーションして彫潤性フ ッ素雲母系鉱物を得る方法である。との方法ではタルク に珪フッ化物および/またはフッ化物を混合し、磁性ル ツボ内で約700~1200℃で短時間加熱処理すると とによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用い る膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造された ものが好ましい。

【0014】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るために * α (MF) $\cdot \beta$ (aMgF, \cdot bMgO) $\cdot \gamma$ SiO,

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α . β , γ , a および b は 各々係数を表し、0. $1 \le \alpha \le$ 2, $2 \le \beta \le 3$. 5, $3 \le \gamma \le 4$, $0 \le a \le 1$, $0 \le b$ ≤ 1 , a+b=1 cas(a+b)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱 物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子ある いは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が 拡がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子とな る特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物は このような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素 雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10μm以下で、 厚みは0. 1μm以下である。また本発明で用いる膨潤 性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向 の層厚みが9~20点である。

【0017】また本発明で用いる<u>膨潤性フッ素雲母系鉱</u> 物を製造する工程において、アルミナ(A1,O,)を少 量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を 調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリア ミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に 対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~2 0重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的 とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得 られず、100重量部を超える場合には靭性の低下が大 · きくなるので好ましくない。 1 miles

→ □□□□ 0019 本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造 - 法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤 性フッ素雲母系鉱物とを溶融混練する方法があるが、彫 潤性フッ素雲母系鉱物の分散をよくする意味で2軸の押 出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用 いる膨潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのよう に膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合 して溶融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造

*は、珪ファ化物あるいはファ化物を構成する金属はアル カリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすると とが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いて もよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウ ムの場合には膨潤性のファ素雲母系鉱物が得られないの で好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用 し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で 用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フ ッ化物および/またはフッ化物の量は混合物全体の10~ 35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨 潤性ファ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された膨潤性フッ素雲母系 鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有す

(1)

する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマ ーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させ た状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミ ド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フ ッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本 発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本 発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前 もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合 して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはそ の特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定 剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他 の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や 酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール 類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅 化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの 混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカ リ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安 定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混 練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、た とえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワ ラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、 ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナドリウド ム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム。 珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラッ。 ク、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、Pハイド ロタルサイド、金属繊維、金属ウイスカー、セラミック ウイスカー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラフ ァイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。 【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の 樹脂組成物に配合するととも可能である。とのような重 合体としてはポリブタジェン、ブタジェンースチレン共 重合体、アクリルゴム、エチレンープロピレン共重合 体、エチレンープロピレンージェン共重合体、天然ゴ

ム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラ ストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸 変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン - フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリブ ロビレン、ブタジェン-アクリロニトリル共重合体、ボ り塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチ レンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ピニ リデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、 ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレ ンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル ケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテト ラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法 で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成 形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融 成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすると ともできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性 および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著 に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が 少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能によ り、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクターな どの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアン* * ダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフ レクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギ アやベアリングリテーナーなどに使用される。

 $\{0024\}$

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説 明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料 および測定法は次のとおりである。

(1)原料

1. フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が2μmとなるように粉砕し たタルクに対し、平均粒径が同じく2μmの表1に示す 珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量 %となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気 炉で 1 時間 800℃に保持しM-1からM-7のフッ素雲 母系鉱物を合成した。生成したフッ素雲母系鉱物をX線 粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タル クのC軸方向の厚み9.2 Aに対応するピークは消失し、 膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12~16Åに対応す るピークが認められた。

(0025)

【表】】

2	東雲母系級的種類	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
	タルク	80	80	80	80	80	80	80
昆	珪フッ化ナトリウム	20		6	10	16	6	
合重量%	珪フッ化リチウム	•	20		10	2	6	
※	珪フッ化カリウム					2		20
	フッ化ナトリウム			6				
	アルミナ			8			8	

(備考) 各配合物の化学式

タルク ; Mg.SiO1.(OH).

柱フッ化ナトリウム; Na,SiP. 珪ファ化リチウム : Li,SiP, 珪フッ化カリウム ; K.SiP.

フッ化ナトリウム ; NaP

アルミナ ; Al 20a

5 to 18

· 1000

. "

. . .

3 ja - 1

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充

填材 モンモリロナイト (日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0027】(2)測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256 に基づいて、3.2 mm厚みの試験 片を用いて行った。

3. 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.56 筆 kg/cm' および4.15 kg/cm' で行った。

网络 化洗涤器

4. 吸湿処理

試験片を60℃、95%RHの条件で24時間処理し

.: •

٠,

5. 寸法変化

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、そ の厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法 変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求めた。

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM-1、M-2をよびM-3をそれぞれε-カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力*

*まで昇圧した。そののち2kg/cm²の圧力まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

(0029)

【表2】

_									
	項目	実施例1	実施例2	実施到3	実施例4	実施例5			
₽)7	作種類	14m/6	州政6	H0%6	}1¤#6	H0%			
IE:	自物理類	¥-1.	¥-1	14 −1	M -2	M -3			
EC:	合物量(重量%)	Q.5	5.0	10.0	5.0	5.0			
	号 RESME	750	810	870	800	800			
	(kg/cm²)								
未	の動物の	74	31	19	30	28			
処	00								
理	7/分/資學效度	3.4	3,5	3.1	3.1	3.4			
	(kg·cm/cm)								
	熱変形温度								
	(°C, 18, 6kg/cm²)	86	121	140	120	122			
	(°C, 4.5kg/cm²)	188	192	195	190	193			
	吸水率	4.1	3.1	2.7	3,0	3.1			
	CO)								
吸	寸进安化	0.9	0.7	0.6	0.7	Q.7			
水	œ								
犵	引起独	490	600	650	590	590			
理	(log/cm²)			· 4					
後	砂筋伸び	130	56	40	53	55			
	CO)	:	• • •	: -					
	7个小衡學36夜	4.6	4.5	4.4	4.7	4.5			
	(kg-can/cni)			: ^r '.					
L I		i	١	l 2.	l				

【0030】実施例6~10

> ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対 して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リット

ルの反応缶に入れ、<u>影御性フッ素雲母系鉱物</u>の存在下で ナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組 成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち 230°Cで撹拌しながら、内圧が18kg/cm²にな るまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出*

* 成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80 ℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を 行った。その結果を表3に掲げた。

(0031)

【表3】

	項目	実施例6	実施與7	実施到 8	実施的9	実施例10
	ポリアミド種類 配号物種類 配合物量(重量)	≯/пи68 №1 0.5	計2/68 計1 5,0	Н¤⁄68 №1 10.0	7√11/66 N-2 5,0	Hu/66 V-3 5,0
	FREEDE (kg/cm²)	820	860	930	850	850
未免	破断伸びの	55	27	17	31	29
理	7//5/ 和李 教度 (hg.cm/cm) 熟变形温度	4.5	4.2	4.1	4.4	43
	(°C, 18, 6log/cm²) (°C, 4, 5log/cm²)	121 208	153 220	157 221	150 219	150 221
	吸水率 (20)	2.8	21	1.8	20	20
吸水	寸注变化 (30	0.6	0.5	0.4	Q. 5	Q.5
処理	引 用数数 (kg/cm²)	630	690	720	700	710
後	砂炉伸び	83	46	35	42	40
	フイソット事業を改定 (kg-cm/cm)	5.2	5.1	5.0	5. 2	5.1

. 【0032】実施例11~13

**M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1 ~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、得られた試験

片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に 掲げた。

用,有点比例是

11 图《神经》

1.0

[0033]

【表4】

	卿	実施的11	実施到12	実施到13
₽)	次下種類	HILA	HEAB	11W6
R.	合物種類	¥-4	¥ - 5	N-6
Æ	合物量(重量%)	5.0	5,0	5.0
	3 BESSEL	800	810	780
	(kg/cm²)			
未	砂断伸び	46	52	68
処	00			
理	7分計算程度	2.9	3.8	2.7
	()kg-cm/cm)			
	类变形温度			
	(°C, 18, 6kg/cm²)	116	121	118
	(°C, 4, 5kg/cm²)	183	180	183
	吸水率	3.0	\$1	3.1
	(X)			
吸	寸法変化	0.6	0.7	Q.6
水	%			
処	引起被	600	600	610
毽	(kg/cm²)			
祾	砂が伸び	95	150	140
	00			
	7/为/福華強度	4.8	4.2	4.4
	()d3: cas/cas)			

【0034】実施例14~16

M-1、M-2 およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6~11と同様にして試験片を成形し、得6

れた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果 を表5に掲げた。

.. :

[0035]

【表5】

	類目	実施例14	実施例15	実施到16
	好於「種類	HECAGE	H00/66	7411 76 6
F	哈德斯	W-4	1 1−5	₩-6
	社会物量(正量%)	5.0	5.0	5.0
	引起被	860	860	860
	(kg/cm²)	31	27	21
	1 74分月與學別數	4.5	4.2	4.4
	(kg-cm/cm) 熟数形温度			
	(°C, 18, 6kg/cm²)	155	153	154
	(°C, 4, 5kg/cm²)	222	220	221
	吸水率 (30)	20	21	20
収	寸法変化	Q.4	Q.5	Q.5
水	00			
妞	引起被使	690	690	680
理	()kg/cm²)			
後	を関係して	47	46	42
	(X)			Ì
	が計画整度	5.1	5.1	5.0
	()dd: can/can)	ļ	}	

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、<u>影潤性フッ素雲母系鉱物</u>の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち180℃で攪拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してベレットとした。ベレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行っ

た。その結果を表6 に掲げた。 【0037】 【表6】

2: 1 1: 1

項目	実施例17	比較到9	
元 科類	ታ(ወ/12	<i>†</i> 40712	
合物種類	¥ - 1	-	
合物量(重量)	0.5	-	
3 BB/100	540	430	
(lig/cm²)			
設計伸び	> 200	> 200	
00			
7个小被弯线线	7.1	7.3	
(lkg-cay/cas)			
熱変形温度			
(°C, 18, 6kg/cm²)	74	49	
(°C, 4, 5kg/cm²)	171	136	
吸水率	Q.6	Q 9	
CO)			
寸法変化	0.2	Q 3	
%			
引起被	470	380	
(kg/cm²)			
破断伸び	> 200	> 200 ·	
(X)			
7小青鹭遊	8.3	8.4	
(kg·cm/cm)			
	京 日本領 合物を領 (重量の)	元 日報	

90

【0038】比較例1~4

M-1、M-2 およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたほかは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

[0039]

【表7】

	項目	jtásán 1	比較明2	比較到3	比較14
10	於「種類 合物種類 合物量(重量X)	74076 - -	710%6 N-7 5.0	커叹6 EÆU마사 5,0	対D/6 対切 5.0
	3 ESEMBET (log/cm²)	740	630	630	670
未処	のの	180	22	1.6	1.8
理	74分 資本法度 Org.cm/cm) 素質形温度	3.3	1.6	1, 2	1.5
	(°C, 18, 6kg/cm²) (°C, 4, 5kg/cm²)	55 94	83 183	81 175	87 184
	吸水率(公)	5.8	46	4.6	4.8
吸水	寸注变化 000	1.2	Q 9	1,1	1, 0
処 理	引 定数 (kg/cm²)	340	<i>37</i> 0	360	390
後	の	> 200	2.2	20	21
	7//5/ 加黎 维度 (kg-cm/cm)	4.5	20	1.7	1.7

【0040】比較例5~8

M-1、M-2 およびM-3 の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いたほかは実施 $M6\sim10$ と同様にしてナイロン66 強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価

を行った。その結果を表8に掲げた。 【0041】

【表8】

	項目	比較到5	H10000016	地数47	上版例8
RC:	氏 存取符合物 (本)	74112/68 - -	州収68 計7 5.0	커UAS EXP)마시 5.0	커때/66 보기가 5,0
	3 (2000) (log/cm²)	800	710	740	770
未処	のの	110	1.7	1.4	1.6
理	7//) 植家族度 · (0g. cg/cm) 熱皮形温度	4.6	1.9	1.7	1.7
	(°C, 18, 6kg/cm²)	74	144	142	147
	(°C, 4. 5kg/cm²)	180	217	217	218
	吸水率 (70)	3.8	2.4	22	22
吸水	寸建数 化 (20)	0.8	0.6	0.7	0.6
処理	FEERING (Ng/cm²)	540	580	560	590
後	破断伸び	180	2.1	1.7	1.8
	(20) 74/5 資本 (kg · cm/cm)	5.6	2.2	2.2	1.9

. 【0042】比較例9

<u>膨潤性フッ素雲母系鉱物</u>を用いない他は実施例17と同様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を 行い、結果を表6に掲げた。

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、 および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良 されると共に、靭性の低下が少なく、優れた衝撃強度を 有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、本発明のファ素<u>雲母系鉱物</u>を用いれば、モンモリロナイトに代表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる影潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し溶融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。

(手続補正書)

【提出日】平成11年3月11日

【手続補正1】

(補正対象書類名) 明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカプロアミド (ナイロン6) 100*

 α (MF) $\cdot \beta$ (aMgF, \cdot bMgO) $\cdot \gamma$ SiO,

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、α, β、γ、a およびb は各々係数を表し、0. 1≤α≤ $2, 2 \leq \beta \leq 3, 5, 3 \leq \gamma \leq 4, 0 \leq a \leq 1, 0 \leq b$ ≤ 1 , a+b=1 $cac{a}$.

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナ トリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフ ッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特 徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90 ~65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪 フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との 混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする 請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリヘキサメチレンアジバミド (ナイロ ン66)100重量部と、前記式(1)で表される影潤 性フッ素雲母系鉱物0.2~20重量部とからなる強化 ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、9 <u>5%RHの条件下で24時間</u>)後のASTM D638 に基づく引張強度値が470kg/cm'以上であると とを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリテトラメチレンアジバミド (ナイロ ン46)100重量部と、前記式(1)で表される膨潤 性フッ素雲母系鉱物0.2~20重量部とからなる強化 ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、9 <u>5%RHの条件下で24時間)後のASTM D638</u> に基づく引張強度値が470kg/cm'以上であると とを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

 $\alpha (MF) \cdot \beta (aMgF, \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO$

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表じ、α, β , γ , a および b は各々係数を表し、0. $1 \le \alpha \le -1$ $2\langle ...2 \le \beta \le 3, 5, 3 \le \gamma \le 4, 0 \le a \le 1 \ge 0 \le b$ ≤ 1 , a+b=1 $cac{a}$.

2. ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン66) ポリテトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリ ・ドデカンアミド(ナイロン12)のいずれかのポリアミ ド100重量部と、前記式(1)で表される膨潤性フッ 素雲母系鉱物0.2~20重量部とからなる強化ポリア ミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、95%R Hの条件下で24時間)後のASTM D638に基づ く引張強度値が470kg/cm'以上であることを特 * 重量部を形成するモノマー量に対して下式(1)で表さ れる彫潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20重量部存在 せしめた状態でモノマーを重合して得られる強化ポリア ミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、95%R Hの条件下で24時間)後のASTMD638に基づく 引張強度値が470kg/cm'以上であることを特徴 とする強化ポリアミド樹脂組成物。

(1)

※【請求項6】 ポリドデカンアミド (ナイロン12) 1 00重量部と、前記式(1)で表される膨潤性フッ素雲 母系鉱物0.2~20重量部とからなる強化ポリアミド 樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、95%RHの 条件下で24時間)後のASTM D638に基づく引 張強度値が470kg/cm,以上であることを特徴と する強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミド100重量部を形成するモノ マー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特 徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】すなわち本発明の要旨は、つぎのとおりで ある。

1. ポリカプロアミド (ナイロン6) 100重量部を形 成するモノマー量に対して下式(1)で表される膨潤性 フッ素雲母系鉱物を0.2~20重量部存在せしめた状 態でモノマーを重合して得られる強化ポリアミド樹脂組 成物であって、吸水処理(60°C、95%RHの条件下 で24時間)後のASTM D638に基づく引張強度 値が470kg/cm゚以上であることを特徴とする強 化ポリアミド樹脂組成物。

(1)

徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

3. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対 して彫潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20重量部存在 せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強 化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM

-1. M-2 およびM-3をそれぞれ ε-カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、影潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち撹拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4 k g/c m² から15 k g/c m² の圧力まで昇圧した。そののち2 k g/c m² の圧力まで放圧*

*し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で 反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これ を切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹 脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行 い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射 出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度8 0℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価 を行った。その結果を表2に掲げた。

【請求項1】 ポリアミド100重量部と、下式(1)

で表される彫潤性フッ素雲母系鉱物0.2~20重量部

とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処

理 (60℃、95%RHの条件下で24時間) 後のAS

TM D638に基づく引張強度値が470kg/cm

1 以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成

(手続補正書)

【提出日】平成10年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその 製造法

Ж

 $\alpha (MF) \cdot \beta (aMgF_1 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_1$ (1)

物。

※【特許請求の範囲】

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物もしくはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ボリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物<u>もしくはフッ</u>化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ボリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ボリアミドが、ボリカプロアミド(ナイロン6)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジ パミド(ナイロン66)である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジ パミド(ナイロン46)である請求項1記載の強化ポリ アミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド (ナイロン12) である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 ボリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20 重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ボリアミド樹脂組成物の製造法。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる機械的強度、靭性、耐熱性に優れ、吸水による機械的強度や寸法変化が小さい強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靭性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。 【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイ

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナィトを用いる場合、上記の各公報に記載されているよう

に、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマー にモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等 の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイト の層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。した がって、当業界においては、このような処理が不要で、 従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができ る無機充填剤が強く求められていた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題 点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく 機械的強度、靭性、耐熱性に優れ、吸水による機械的強 度や寸法変化が小さい強化ポリアミト樹脂組成物、なら びに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤 と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供す るととにある。

 α (MF) $\cdot \beta$ (aMgF,

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、α, β , γ , a および b は各々係数を表し、0. $1 \le \alpha \le$ $2, 2 \le \beta \le 3, 5, 3 \le \gamma \le 4, 0 \le a \le 1, 0 \le b$

2. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対 して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20重量部存在 せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強 化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラ クタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成され るアミド結合を有する重合体を意味する。このようなボ リアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のよう なものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン 酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン 酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。

【.0009】 ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω - ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラ メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカ メチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2, 4-/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミ - ン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2、4.- ジメチュ ルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、 /s | 4 m = パラキシリレンジアミン、1, 3 - ピス (アミノメチ) ^^ : · · · · · ル) シクロヘキサン、· 1 - アミノ - 3 - アミノメチルー - 1900元素 3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、3,8-ピスト。 9大イロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン (アミノメチル)』上リシクロデカン、ピス(4~アミノ シクロヘキシル) メタン、ピス (3-メチル-4-アミ ノシクロヘキシル) メタン、2、2-ビス(4-アミノ シクロヘキシル) プロパン、ピス (アミノプロピル) ピ ベラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スペリ ン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレ フタル酸、イゾフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2 - クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-

* (0006)

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このよう な課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリア ミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる強化ポリアミ ド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法 を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決す ることができることを見いだし、本発明に到達した。 【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりであ る.

1. ポリアミド100重量部と、下式(1)で表される 膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2~15重量部とからなる 強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理(60 <u>C. 95%RHの条件下で24時間)後のASTM</u> D 638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上で あることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

 $\cdot bMgO) \cdot \gamma SiO,$ (1)

メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル 酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタ ル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましい ものとしては、ポリカプロアミド (ナイロン6) ポリ テトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキ サメチレンアジパミド (ナイロン66)、ポリヘキサメ チレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチ レンドデカミド (ナイロン612)、ポリウンデカメチ レンアジパミド (ナイロン116)、ポリウンデカンア ミド (ナイロン11)、ポリドデカンアミド (ナイロン 12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミ ド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタ ルアミド (ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフ タル/イソフタルアミド (ナイロン6T/61)、ポリ ピス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、 **(ナイロンPACMI2)、ポリビス(3-メチル-4** -アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロン 、ジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミ .ド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフ タルアミド(ナイロン1.1·T)、ポリウンデカメチレン。 **ヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T** (H)) およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリア ミドなどがある。中でもどくに好ましくはナイロン6 12 およびとれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド

【0012】 ことで用いられるポリアミドは通常公知の 溶融重合法で、あるいはざらに固相重合法を併用して製 造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度と しては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テト ラクロルエタン=60/40 (重量比) を用い、温度2 5℃、濃度1g/d1の条件で求めた相対粘度で1.5 から5. 0の範囲であることが好ましい。相対粘度が

1. 5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低 下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える 場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ま しくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性ファ素雲母系鉱 物は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪 フッ化物もしくはフッ化物の混合物を加熱処理して得ら れる。その具体的方法としては特開平2-149415 号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出 発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/ま たはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性 フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタル クに珪フッ化物および/またはフッ化物を混合し、磁製 ルツボ内で約700~1200°Cで短時間加熱処理する ことによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用 いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造され米

 α (MF) $\cdot \beta$ (aMgF, \cdot bMgO) $\cdot \gamma$ SiO,

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α , β , γ , a および b は各々係数を表し、0. $1 \le \alpha \le$ $2, 2 \leq \beta \leq 3.$ $5, 3 \leq \gamma \leq 4, 0 \leq a \leq 1, 0 \leq b$ ≤ 1 , a+b=1 $rac{a+b}{a+b}$

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱 物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子ある いは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が 拡がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子とな る特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物は このような膨潤性を示す。 本発明で用いる膨潤性フッ素 雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10μm以下で、 厚みは0. 1μm以下である。また本発明で用いる膨潤 性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向 の層厚みが9~20点である。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱 物を製造する工程において、アルミナ(Al, O,)を 少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性 を調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリア ミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に 対して0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重 量部である。0.2重量部未満では本発明の目的とする 機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られ ず、20重量部を超える場合には靭性の低下が大きくな るので好ましくない。

· 13 5 3

4. 外子類問題

7.19

1. 1. 2. 1.

. .

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造 法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤 潤性フッ素雲母の分散をよくする意味で2軸の押出機を 使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨 潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのように膨潤 ご 化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して溶 **融混練することができる。**

* たものが好ましい。

【0014】 彫潤性のファ素雲母系鉱物を得るために は、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアル カリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすると とが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いて もよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウ ムの場合には影濁性のフッ素雲母系鉱物が得られないの で好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用 し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で 用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フ ッ化物および/またはフッ化物の量は混合物全体の10 ~35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合 は膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された彫潤性フッ素雲母系 鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有す

(1)

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造 する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマ ーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させ た状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミ ド樹脂組成物を得る方法である。この場合には彫潤性フ ッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本 発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本 発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前 もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合 して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはそ の特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定 剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他 の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や 酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール 類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅 化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの 混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカ リ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安 定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混 練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、た ことえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワ 一ラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネジウム、 1. ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸大小リウ ・パスプアルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナドリウム、 珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラッ - 32 ク、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイド 性フッ素雲母系鉱物とを溶融混練する方法があるが、膨・・・ロタルサイト、金属繊維、金属ウイスカー、セラミック ・ウイスカー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラフ ァイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

> 【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の 樹脂組成物に配合するととも可能である。とのような重・・ 合体としてはポリブタジェン、ブタジェンースチレン共

5 15 DAG

重合体、アクリルゴム、エチレンープロビレン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ボリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーニーストリーニース・ポリエチレン、ポリコート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ボリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンチン、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンナーテル、ポリスチート、ボリカーボネート、ボリテトラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的強度や寸法変化が小さい。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクターなどの*

* 機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

[0024]

(実施例)以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料 および測定法は次のとおりである。

(1)原料

1. フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が2μmとなるように粉砕したタルクに対し、平均粒径が同じく2μmの表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを<u>研製</u>ルツボに入れ、電気炉で1時間800℃に保持しM-1からM-7のフッ素雲母系鉱物を合成した。生成したフッ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC執方向の厚み9.2点に対応するピークは消失し、彫潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12~16点に対応するピークが認められた。

[0025]

【表1】

フ:	大震印度 類	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M B	M-7
	タルフ	80	80	80	80	80	80	80
R	珪ファ化ナトリウム	20		6	10	16	- 6	
墨	珪ファ化ナトリウム 珪ファ化リチウム		20		10	2	6	
章 %	珪ファ化カリウム					2		20
	フッ化ナトリウム			6				
	アルミナ		ļ —	8			8	

(精考)各配合物の化学式

タルク : Ng.SI.D.: (DIO.

柱ファ化ナトリウム: Na,SiP。 柱ファ化リチウム : Li,SiP。 柱ファ化カリウム : Li,SiP。 ファ化ナトリウム : NaF

TN:+ : 11,0,

. 』、0.026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充 填材

モンモリロナイト (日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0.02.7.】(2)測定法

1. 引張強度および破断伸度

· ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM: D256 に基づいて、3.2 mm厚みの試験 片を用いて行った。

3. 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.6 kg/cm' および4.5 kg/cm' で行った。

4. 吸湿処理

試験片を60℃、95%RHの条件で24時間処理した。

5. 寸法変化 湖南

厚さ2mm: 一辺5:0mmの正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

7

6. 吸水率: ***

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求めた。

【0028】実施例1~5

 ε - カプロラクタム 10 k g に対して、 2 k g の水とM - 1 、 M - 2 およびM - 3 をそれぞれ ε - カプロラクタムに対して表 2 に掲げた量を配合し、これを内容量 3 0 リットルの反応缶に入れ、彫潤性フッ素雲母系鉱物の存

在下でε - カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のどとく行った。すなわち撹拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力まで昇圧した後、徐々に水蒸気を放出しつつ、圧力5kg/cm²、温度260℃に保持したまま2時間重合し、1時間かけて常圧まで放圧し、さらに40分間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してベレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のベレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0029】 【表2】

	理	実施列1	実施例2	実施列3	実施例4	実施列5
\$1 11	は「種類	110%	140%	110X8	14 17/6	140%
B C:	A WAREA	M-1	W-1	N-1	14-2	¥-3
RC:	合物量(重量的	Q.5	5.0	10.0	5.0	5.0
	31963858° (ts/ca²)	750	810	870	800	800
	White CO	74	31	19	30	28
-	7付分 海型 遊費 Our ca/ca)	3.4	a 5	3.1	a 1	3.4
	Mad Sealer					
	(°C. 18, 6kg/cm²)	96	121	140	120	122
	(°C, 4, 5kg/cm²)	188	192	195	190	193
	吸水率 00	4.1	3.1	2.7	30	31
- 1	可被数化	Ø 9	Q 7	Q 8	Q.7	0.7
水処	COO Feedback	490	600	650	590	590
理後	Oz/cm³) W新林び	130	56	40	53 :	 55
	co ·				*.	1,11
	7(//· · 接季法 技 (kg kg/kg)	4.6	4.5	4.4	47 :	4.5
- 1				1		

【0030】実施例6~10

1. In 1. V

41 100

alle Major

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組

成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してベレットとした。ベレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

[0031]

【表3】

	項目	实施到8	実施刑7	実施列8	実施列 9	突旋列10
	ポリアミド種類	t{u;66	t/10:66	11x66	t411:66	†4¤268
	配号物理域	¥-1	W -1	y -1	¥-2	¥-3
	配合物理(重量))	Q 5	5.0	10.0	5.0	5.0
	3 GREAKET	820	860	930	860	850
l	(laz/car)	£				
*	砂断神び	55	27	17	31	29
热	00					
3	7/5/漢字选定	4.5	4.2	41	44	43
	(pat can/can)	1				
	熱致彩起放					
	(°C, 18, 6kg/cm²)	121	153	157	150	150
	(°C, 4.5kg/cs²)	208	220	22)	219	221
	股水率	2.8	2.1	LB	20	20
	00					
	寸法变化	Q 6	Q 5	0.4	Q 5	Q 5
*	00					
热	引强政党	630	690	720	700	710
璤	(log/ca ³)					
换	砂糖性で	83	46	35	42 ·	40
	00					
	7个小哥军选度	5.2	5.1	5.0	5.2.	5.1
	(kg ca/ca)					
	 · · .					L

※注: 【0032】実施例4.1~13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に掲げた。

【0033】 **

 $g:\mathbb{R}^3$

	驷	类绝界11	美达 男 1 2	突施例) 3
\$17	15 複雜	11000	100A H00A	
B	合物種類	¥-4	¥-5	M-6
162s	(配置(配置)	50 50		5.0
Г	引擎起攻	800	810	780
	(tg/cs²)			
*	破解的び	48	52	68
处	00			
2	7付分開整建	2.9	3.8	2.7
	()(g ca/ca)			
MATERIA				
	(°C. 18, 5kg/cm²)	116	121	118
	(°C, 4, 5kg/an²)	183	180	183
	吸水率	3.0	3.1	3.1
	œ			
吸	寸社变化	Q.B	Q 7	0.6
水	00			
玖	3 FEEDOC	600	800	610
理	()ug/cm²)			
技	を発音して	95	150	140
	œ			
	7个分离學強度	4.8	4.2	4.4
	()d2 ca/ca)			

【0034】実施例14~16

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5 およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6~11と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表5に掲げた。

【0035】

Roy Bridge

猫		実施列14	30009] 1 5	実施例16
初7:1 種類		340766	}{v∕66	14v:/66
R.Y	10.00	¥-4	# -5	¥+6
R	CEED SECTION	5.0	5.0	5.0
	SISSENET (us/or/)	960	860	850
	₩	31	27	21
瓔	7(分) 阿罗迪 克 (bg: ca/ca)	4.5	4.2	4.4
	AND REAL PROPERTY.			
	(*C. 18, Skg/cs²)	155	153	154
	(ርፈ መ/መን	222	220	221
	聚水 (00	20	2.1	20
表	才进始化	Q.4	Q.5	Q.5
*	00			
'n	3段800度	680	600	680
72	()cz/c=²)			
狻	登録神び	47	46	42
	00			
	7付外賽季建议	5.1	5,1	5.0
	(pt ca/ca)			×

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水 とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げ た量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入 れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で12-アミノド デカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を 得た。重合反応は以下のどとく行った。すなわち180 ℃で撹拌しながら、内圧が3kg/cm² から20kg /cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度 を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつ つ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重 合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い 出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥 して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機 べ。およれを用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行 137 った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行っ た。その結果を表6に掲げた。

124 [0037]

【表6】

	項目	夫地列17	11.100571 9	
भा	1. 福華	1/10/12	}{ □/12	
RY	/物種類	¥-1	-	
124	治量(重量()	α 5	-	
	31 35244	540	430	
	(kg/cs¹)			
*	砂折伸び	> 200	> 200	
題	00			
瑰	71分 海際放政	7. 1	7. 3	
	One con/con)			
	熱致形型皮			
	(°C. 18, 6ag/cm²)	74	49	
	(°C. 4, 5kg/cs²)	מזו	136	
	吸水率	Q.B	0.9	
	00	Ī		
畏	寸法变化	Ø 5	Q 3	
*	00			
拠	3 阿克纳	470	380	
理	(kg/cm²)			
改	砂が伸び	> 200	> 200	
	00			
	7分計概學效度	8.3	8.4	
	(pd cat/cat)			

【0038】比較例1~4

M-1、M-2 およびM-3 の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたほかは実施例 $1\sim5$ と同様にしてナイロン6 強化樹脂組成物を得た。実施例 $1\sim5$ と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

[0039]

【表7】

STATES OF THE ST

	畑	I PERMIL	比較短門2	比較到3	比較例4
R	3.F 海域 3.666域 3.666域(18.20)	}{100-8 - -	}{WA W-7 5.0	†{## ₹X₹99{} 5.0	1417/8 2447/ 5.0
	FREE ACT. Out/on!)	740	230	630	670
未	砂炉け び 00	180	2.2	L6	1.8
厚	7个分類學验校 (Oz ca/ca) 熱質形態校	23	1.6	L 2	L5
	(°C. 18, 6kg/cs²)	55	83	81	87
	(*C. 4. Skg/co*)	94	183	175	184
	吸水率 (10)	5.8	4.6	4.5	4.8
毁	寸进数化	L2	Q 9	1.1	10
*	00				
1	3 (SEE) (SEE)	340	370	360	390
	Oce/ca*) 磁解解U	> 200	2.2	20	2.1
	00 74分十 海季 強攻 0cg ca/ca)	4.5	20	L7	L7

【0040】比較例5~8

M-1、M-2 およびM-3 の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表8 に掲げた量を用いたほかは実施例6~10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表8 に掲げた。

[0041]

【表8】

	7 11	Harry 5	比较到6	出被917	比較例 8
626	等 種類 分析種類 分析量(重量()	H17/66 - -	H0066 N-7 5.0	110766 1249011) 5.0	1411/66 1217/ 5.0
	FREEER	800	710	740	770
	破断性で	110	1.7	1.4	1.6
理	7(// /) 海华 选定 (kg ca/ca)	4.6	L9	L.7	1.7
	MATERIAL	_			
	(°C. 18. 6log/cm²) (°C. 4. 5log/cm²)	74 180	217	142 217	147 218
	股水率	3.8	2.4	2.2	2.2
	00 寸注变化	Q 8	Q B	Q.7	Q.6
水処	CO Specialist	540	580	560	500
	(kg/cm²)	180	2 1	L7	1.8
	00 7付計 高率效 度	5.6	2.2	2.2	1.9
	Ong cav/cas)				

(0042)比較例9

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いない他は実施例17と同様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を行い、結果を表6に掲げた。

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、 および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良 されると共に、<u>物性</u>の低下が少なく、優れた衝撃強度を 有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。また、<u>吸</u> 水による機械的強度や寸法変化が小さい強化ポリアミド 樹脂組成物が得られる。さらに、本発明のフッ素雲母系 鉱物を用いれば、モンモリロナイトに代表される従来の 粘土鉱物を使用する場合に求められる膨潤化処理を行う ことなく、これをポリアミドに配合し溶融混練する方 法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接 配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化 ポリアミド樹脂組成物が得られる。